

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-160941

(43)Date of publication of application : 04.06.2002

---

(51)Int.Cl. C03C 11/00  
B01D 71/04  
C03B 23/203  
C03C 3/093  
C03C 15/00

---

(21)Application number : 2000-355570

(71)Applicant : MIYAZAKI PREFECTURE

(22)Date of filing : 22.11.2000

(72)Inventor : NAKAJIMA TADAO  
KUKIZAKI MASAHIRO  
SHIMIZU MASATAKA

---

(54) DOUBLE LAYER STRUCTURE POROUS GLASS MEMBRANE AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous glass membrane capable of exhibiting high fractionating accuracy and good transmission.

SOLUTION: The double layer structure porous glass membrane has a porous glass layer comprising a double layer structure of a porous glass layer as a skin layer and a porous glass layer as a supporting layer, wherein, the average pore sizes of each layer are different from each other.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-160941  
(P 2 0 0 2 - 1 6 0 9 4 1 A)  
(43) 公開日 平成14年 6 月 4 日 (2002.6.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C03C 11/00		C03C 11/00	4D006
B01D 71/04		B01D 71/04	4G059
C03B 23/203		C03B 23/203	4G062
C03C 3/093		C03C 3/093	
15/00		15/00	G
		審査請求 未請求 請求項の数 7	OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-355570 (P 2000-355570)

(22) 出願日 平成12年11月22日 (2000.11.22)

(71) 出願人 391011700  
宮崎県  
宮崎県宮崎市橘通東 2 丁目10番 1 号  
(72) 発明者 中島 忠夫  
宮崎県宮崎市大字塩路501の 5  
(72) 発明者 久木崎 雅人  
宮崎県宮崎市江南 4 丁目24番 3 - 5 号  
(72) 発明者 清水 正高  
宮崎県宮崎市大字島之内11074  
(74) 代理人 100065215  
弁理士 三枝 英二 (外 8 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2層構造多孔質ガラス膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い分画精度とともに優れた透過性能を発揮できる多孔質ガラス膜を提供する。

【解決手段】 スキン層としての多孔質ガラス層及び支持層としての多孔質ガラス層の2層構造からなる多孔質ガラス膜であって、各層の平均孔径が互いに異なることを特徴とする2層構造多孔質ガラス膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スキン層としての多孔質ガラス層及び支持層としての多孔質ガラス層の2層構造からなる多孔質ガラス層であって、各層の平均孔径が互いに異なることを特徴とする2層構造多孔質ガラス膜。

【請求項2】 スキン層の平均孔径が40nm～1μmであり、支持層の平均孔径が1～20μmである請求項1記載の2層構造多孔質ガラス膜。

【請求項3】 スキン層の厚みが1～150μmであり、支持層の厚みが0.3～1mmである請求項1又は2に記載の2層構造多孔質ガラス膜。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の液相分離膜。

【請求項5】 2層構造多孔質ガラス膜を製造する方法であって、(1)互いに分相速度の異なるスキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスを調製する第一工程、

(2)各基礎ガラスを加熱しながら積層してガラス成形体を製造する第二工程、(3)ガラス成形体を熱処理する第三工程及び(4)ガラス成形体を酸性溶液により当該成形体中の酸可溶成分を溶出除去する第四工程を有することを特徴とする2層構造多孔質ガラス膜の製造方法。

【請求項6】 スキン層用基礎ガラスの分相速度：支持層用基礎ガラスの分相速度が1：3～50である請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 スキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスの組成が、それぞれSiO<sub>2</sub>40～60重量%、ZrO<sub>2</sub>2～3重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>15～30重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7～15重量%、Na<sub>2</sub>O3～10重量%及びCaO5～30重量%を含む請求項5又は6に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、2層構造多孔質ガラス膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 ガラスのミクロ相分離を利用して製造される多孔質ガラス膜は、均一に制御された多孔質構造を有し、孔径を一定の範囲内で自由に变化させることができる。このため、細孔分布をシャープな状態にも制御することができることから、分離膜として使用する場合は、他の材質からなる多孔膜に比べて優れた分画精度を発揮することができる。このため、多孔質ガラス膜は、種々の技術分野における高機能分離膜等としての利用が期待されている。

【0003】 しかしながら、多孔質ガラス膜は膜抵抗が比較的大きいため、大きな透過流束を得るためには大きな透過圧力を必要とする。それゆえに、多孔質ガラス膜は膜材として卓越した性能を有するものの、工業的規模での利用にはさらなる改善の余地がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の主な目的は、高い分画精度とともに優れた透過性能を発揮できる多孔質ガラス膜を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる従来技術の問題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する多孔質ガラス膜によって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち、本発明は、下記の2層構造多孔質ガラス膜及びその製造方法に係るものである。

【0007】 1. スキン層としての多孔質ガラス層及び支持層としての多孔質ガラス層の2層構造からなる多孔質ガラス層であって、各層の平均孔径が互いに異なることを特徴とする2層構造多孔質ガラス膜。

【0008】 2. スキン層の平均孔径が40nm～1μmであり、支持層の平均孔径が1～20μmである項1記載の2層構造多孔質ガラス膜。

【0009】 3. スキン層の厚みが1～150μmであり、支持層の厚みが0.3～1mmである項1又は2に記載の2層構造多孔質ガラス膜。

【0010】 4. 項1～3のいずれかに記載の液相分離膜。

【0011】 5. 2層構造多孔質ガラス膜を製造する方法であって、(1)互いに分相速度の異なるスキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスを調製する第一工程、(2)各基礎ガラスを加熱しながら積層してガラス成形体を製造する第二工程、(3)ガラス成形体を熱処理する第三工程及び(4)ガラス成形体を酸性溶液により当該成形体中の酸可溶成分を溶出除去する第四工程を有することを特徴とする2層構造多孔質ガラス膜の製造方法。

【0012】 6. スキン層用基礎ガラスの分相速度：支持層用基礎ガラスの分相速度が1：3～50である項5記載の製造方法。

【0013】 7. スキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスの組成が、それぞれSiO<sub>2</sub>40～60重量%、ZrO<sub>2</sub>2～3重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>15～30重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7～15重量%、Na<sub>2</sub>O3～10重量%及びCaO5～30重量%を含む項5又は6に記載の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】 1. 2層構造多孔質ガラス膜

本発明の2層構造多孔質ガラス膜(2層構造多孔質ガラス膜)は、スキン層としての多孔質ガラス層及び支持層としての多孔質ガラス層の2層構造からなる多孔質ガラス層であって、各層の平均孔径が互いに異なることを特徴とする。

【0015】 各層は、均一な貫通した細孔をもつ多孔質構造を有し、各層の平均孔径は互いに異なっている。各層の平均孔径(細孔直径)は、多孔質構造の状態、最終

製品の用途等に応じて適宜定めることができ、通常はスキン層の平均孔径が40nm~1μm程度の範囲内、支持層の平均孔径が1~20μm程度の範囲内で互いに孔径が異なるようにすることが好ましい。なお、本発明における「平均孔径」は、水銀圧入法により求めた細孔分布に従って算出した値をいう。

【0016】各層の厚みは限定的ではなく、多孔膜の構成、最終製品の用途等に応じて適宜定めれば良いが、通常はスキン層の厚みが1~150μm程度であり、支持層の厚みが0.3~1mm程度であることが好ましい。10

【0017】各層の気孔率及び細孔容積は、多孔質ガラスの組成等によって変更される。例えば、後記の本発明組成を有する多孔質ガラスの場合は、気孔率が通常50~60%程度であり、細孔容積が通常0.4~0.6cm<sup>3</sup>/g程度である。多孔質ガラスの気孔率(P)及び細孔容積(V<sub>p</sub>)は、次式(1)の関係を有し、この式より細孔容積を求めることができる。

【0018】 $P = V_p / \{V_p + (1/d)\}$  (但し、dは多孔質ガラスの密度を示す。)

本発明の多孔質ガラス膜は、食品加工分野、医療分野、20 発酵分野、廃水処理分野、上水処理分野等で用いられる分離膜(好ましくは液相分離膜)として有用である。例えば、精密濾過、限外濾過等に好適に用いることができる。

## 2. 2層構造多孔質ガラス膜の製造方法

本発明の2層構造多孔質ガラス膜を製造する方法は、

(1)互いに分相速度の異なるスキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスを調製する第一工程、(2)各基礎ガラスを加熱しながら積層してガラス成形体を製造する第二工程、(3)ガラス成形体を熱処理する第三工程 30 及び(4)ガラス成形体を酸性溶液により当該成形体中の酸可溶成分を溶出除去する第四工程を有することを特徴とする。

【0019】第一工程では、互いに分相速度の異なるスキン層用基礎ガラス(分相性ガラス)及び支持層用基礎ガラス(分相性ガラス)を調製する。分相性ガラスでは、分相速度が速いほど、得られる多孔質ガラスの平均孔径が大きくなる。逆に言えば、互いに平均孔径の異なる多孔質ガラス層からなる多孔膜を得るためには、互いに分相速度の異なる基礎ガラスを調製する。

【0020】基礎ガラスのガラス組成自体は限定的でなく、最終製品の用途、多孔膜の構成等に応じて適宜設定すれば良い。また、公知のガラス組成等も採用することができる。例えば、米国特許2106744号又は米国特許2215039号に開示されたSiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O系ガラス、特公昭57-140334号に開示されたSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系ガラス又はSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO系ガラス、特公平2-62503号に開示されたSiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-MO系 50

(Mはアルカリ土類金属)ガラス等を用いることができる。

【0021】本発明では、各基礎ガラスの熱膨張係数を互いに近づけるようにすること、特に熱膨張係数を実質的に同じにするが好ましい。これにより、各層の接合性をより高めることが可能となる。

【0022】特に、本発明では、スキン層用基礎ガラス及び支持層用基礎ガラスの組成が、それぞれSiO<sub>2</sub>40~60重量%、ZrO<sub>2</sub>2~3重量%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>15~30重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7~15重量%、Na<sub>2</sub>O3~10重量%及びCaO5~30重量%を含む組成(以下「本発明組成」という)範囲内とすることが好ましい。この範囲内で、互いに分相速度が異なるように各ガラス組成を制御すれば良い。

【0023】また、本発明多孔質ガラス膜において、両基礎ガラスの分相速度は適宜設定すれば良いが、スキン層用基礎ガラスの分相速度:支持層用基礎ガラスの分相速度が1:3~50程度、特に1:20~50に調節することが好ましい。なお、分相速度は、基礎ガラスを特定の温度で熱処理して多孔質ガラスを得るとき、その多孔質ガラスの平均孔径を熱処理時間で除することによって求めることができる。すなわち、分相性ガラスは熱処理時間tの経過とともに界面エネルギーを駆動力にして分相が肥大成長するため、分相速度vは分離相(分相ガラスにおける酸に溶出されるガラス相)のサイズ、すなわち多孔質ガラスの平均孔径D<sub>m</sub>が肥大化する速度として次式(2)で表される。vは主として基礎ガラスの組成等によって変化する。

【0024】 $v = \Delta D_m / \Delta t$  ... (2)

各基礎ガラスの製造自体は、公知の多孔質ガラス膜の製法に従って行えば良い。例えば、所望のガラス組成となるように各出発原料(火山灰シラス、ホウ酸、炭酸ナトリウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム等)を調合し、必要に応じて1100~1200℃程度で仮焼した後、熔融すれば良い。熔融させる温度は、使用する原料の種類等に応じて適宜設定すれば良いが、通常は1300~1400℃程度とすれば良い。熔融時間は熔融温度等により適宜定めることができるが、通常は2~5時間程度とすれば良い。各ガラス熔融物を冷却することによって基礎ガラスを得ることができる。

【0025】第二工程では、各基礎ガラスを加熱しながら積層してガラス成形体を製造する。各基礎ガラスを層状に配置し、常法に従って所望の形状に成形し、ガラス成形体とする。形状は、最終製品の用途等に応じて適宜定められ、例えば板状、管状等の形状とすることができる。

【0026】加熱温度は特に限定されないが、通常1050~1250℃程度、好ましくは1100~1200℃程度とすれば良い。この場合、前記ガラス熔融物を完

全に冷却した後、上記温度に加熱しても良いし、あるいは第一工程におけるガラス溶融物を溶融温度から上記温度に冷却したものをそのまま積層しても良い。本発明では、第一工程におけるガラス溶融物を溶融温度から上記温度に冷却したものをそのまま積層の方がより効率的で好ましい。

【0027】第三工程では、ガラス成形体を熱処理する。熱処理温度は、各層のガラス組成等により適宜変更できるが、通常は酸性雰囲気 680～770℃程度、好ましくは 700～750℃程度とすれば良い。熱処理時間は熱処理温度等によって異なるが、通常は 20～100 時間の範囲内とすれば良い。主にこの熱処理によって各層の基礎ガラスは、それぞれ二相分離現象を起こし、分相ガラスとなる。

【0028】第四工程では、ガラス成形体を酸性溶液と接触させることにより当該成形体中の酸可溶成分を溶出除去する。上記熱処理により二相分離したガラス成形体中の酸可溶成分（酸に可溶なガラス成分）が溶出除去されることによって各層が多孔質となる。酸性溶液と接触させる方法は限定的ではないが、通常はガラス成形体を酸性溶液に浸漬すれば良い。

【0029】酸性溶液の種類は特に限定されず、上記ガラス成分を溶出除去できる限り、いずれの酸も使用することができる。例えば、塩酸、硝酸等の鉱酸を好適に用いることができる。この場合、必要に応じて酸性溶液を 95℃以下の範囲で加熱して用いることもできる。

【0030】より具体的な条件は、公知の多孔質ガラス膜の製造条件に従って、ガラス成形体の組成等に応じて最適な条件を適宜設定することができる。例えば、本発

明組成を採用するときは、ガラス成形体を 0.5～1 規定程度の塩酸、硝酸等の鉱酸（液温 5～70℃程度）に約 3～150 時間浸漬することが望ましい。また例えば、米国特許 2106744 号又は米国特許 2215039 号に開示された  $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスを採用するときは、3 規定の塩酸（液温約 95℃）に約 24 時間浸漬することが望ましい。

【0031】酸性溶液による処理後は、必要に応じて水洗すれば良い。さらに必要に応じて乾燥することもできる。

【0032】

【発明の効果】本発明の多孔質ガラス膜によれば、孔径の異なる 2 つの多孔質ガラス層から構成された非対称構造を有するので、高い分画精度とともに優れた透過性能を発揮できる。

【0033】このため、本発明多孔質ガラス膜は分離膜、特に液相分離膜として好適に用いることができる。

【0034】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより詳細に説明する。但し、本発明の範囲は、これら実施例に限定されるものではない。

【0035】実施例 1

組成が表 1 の組成 A（スキン層用）及び組成 B（支持層用）となるように、火山灰シラス、ホウ酸、炭酸カルシウム、無水炭酸ナトリウム、酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウムを調合し、1350℃で溶融し、組成 A 及び組成 B の基礎ガラスをそれぞれ調製した。

【0036】

【表 1】

組 成		組成 A	組成 B
化学組成 [wt%]	$\text{SiO}_2$	46	46
	$\text{ZrO}_2$	3	3
	$\text{B}_2\text{O}_3$	19	21
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	10	7
	$\text{Na}_2\text{O}$	6	6
	$\text{CaO}$	16	18
熱膨張係数 [ $\text{K}^{-1}$ ]		$7.2 \times 10^{-6}$	$7.4 \times 10^{-6}$
細孔直径 [ $\mu\text{m}$ ]		0.95	3.22
細孔容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]		0.51	0.55
気孔率 [-]		0.56	0.58

【0037】各基礎ガラスの溶融物の温度が 1200℃に降下したところで、互いに層状に重ね合わせた後、吹きガラス法により直径 5mm、肉厚 0.5mm、長さ 250mm の 2 層構造基礎ガラス管を成形した。このガラ

ス管は、組成 A の基礎ガラス内側に組成 B の基礎ガラスが外側に配置された構造を有する。前者（スキン層）の厚みは約 0.13mm であった。

【0038】次いで、上記 2 層構造基礎ガラス管を精密

に温度保持できる炉の中で、750℃で20時間熱処理した後、0.5規定の塩酸（液温30℃）に8時間浸漬することにより、酸に可溶なガラス相を溶出させて取り除いた。次に、水洗・乾燥することにより、目的とする管状の2層構造多孔質ガラス膜を得た。

【0039】図1には、2層構造多孔質ガラス膜（非対称構造多孔質ガラス膜）の製造工程図の概略を示す。また、2層構造基礎ガラス管を構成する基礎ガラスA及び組成Bの化学組成と熱膨張係数、これらの基礎ガラスから得られた多孔質ガラスの細孔特性を表1に示す。なお、表1中、化学組成において、原料の火山灰シラスに由来する不純物の表記は省略する。また、得られた2層構造多孔質ガラスの走査型電子顕微鏡写真による観察結果を図2に示す。水銀圧入法により求めた細孔分布のグラフを図3に示す。

【0040】これらの結果より、2層構造多孔質ガラス膜は、孔径の均一な2元細孔分布を有する非対称膜であることがわかる。また、2層構造多孔質ガラス膜の透過性能を調べるため、透過圧力が49kPaから147kPaの範囲で液温25℃の純粋を膜透過させ、透過した純水の透過速度から純水透過流束を求めた。その結果を図5に示す。

【0041】比較例1

実施例1の組成Aの基礎ガラスを合成し、吹きガラス法により直径5mm、肉厚0.5mm、長さ250mmの基礎ガラス管を成形した。これを実施例1と同じ条件で熱処理及び酸処理を行い、多孔質ガラス膜を得た。図4に多孔質ガラス膜の細孔分布のグラフを示す。次いで、2層構造多孔質ガラス膜と同様の純水透過試験を行った。その結果を図5に示す。

【0042】図5からも明らかなように、比較例1の純水透過流束は比較的低いのにに対し、実施例1の2層構造多孔質ガラス膜は純水透過流束が比較例1の約4倍も向上していることがわかる。

【0043】比較例2

非対称構造多孔質ガラス膜と代表的な無機膜としてセラミック膜の微細構造や細孔分布の違いを調べるため、外

径10mm、肉厚2mm、長さ250mmの形状を有する管状のセラミック膜（Ceraver Inc.製（フランス））を走査型電子顕微鏡により観察した。その結果を図6に示す。また、水銀圧入法により細孔分布を測定した結果を図7に示す。

【0044】図6より、セラミック膜は、微細なセラミック粒子の焼結によって形成された隙間が細孔となっており、この細孔は孔径の大きな隙間とこれらを連結する細い孔路からできており、細孔の断面直径は場所によって異なる。このことを反映して、図7からも明らかなように、セラミック膜の細孔分布はブロードである。

【0045】これに対し、本発明多孔質ガラス膜は均一に制御された細孔構造を有するので、セラミック膜よりも優れた分画精度が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における2層構造多孔質ガラス膜の製造の流れを示す概要図である。

【図2】実施例1で得られた2層構造多孔質ガラス膜の膜構造を観察した結果を示すイメージ図である。

【図3】実施例1で得られた2層構造多孔質ガラス膜の細孔分布を示すグラフである。

【図4】比較例1で得られた多孔質ガラス膜の細孔分布を示すグラフである。

【図5】実施例1の2層構造多孔質ガラス膜及び比較例1で得られた多孔質ガラス膜の純水透過性を示す図である。

【図6】比較例2のセラミックス膜の膜構造を観察した結果を示すイメージ図である。

【図7】比較例2のセラミックス膜の細孔分布を示すグラフである。

【符号の説明】

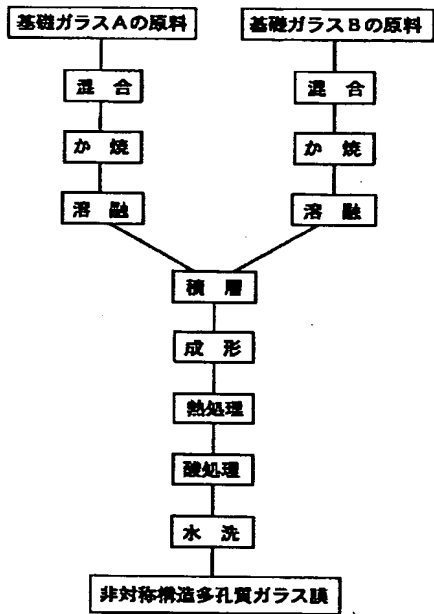
1…スキン層

2…支持層

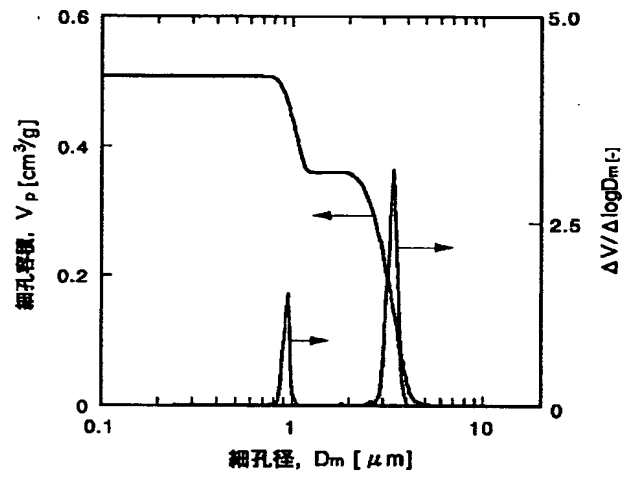
3…実施例1の純水透過性

4…比較例1の純水透過性

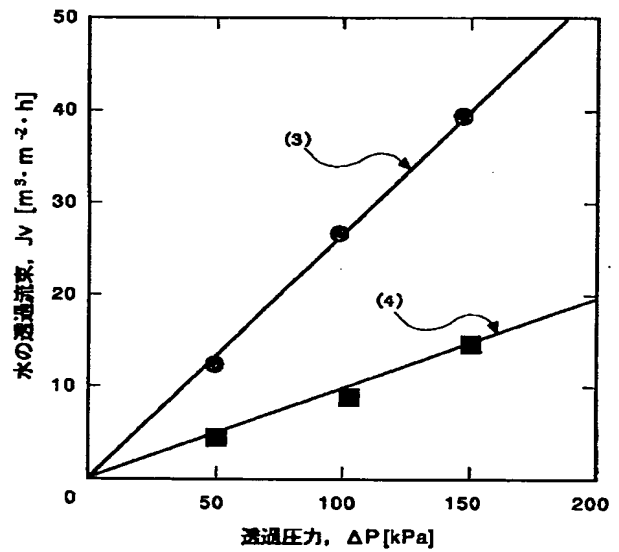
【図1】



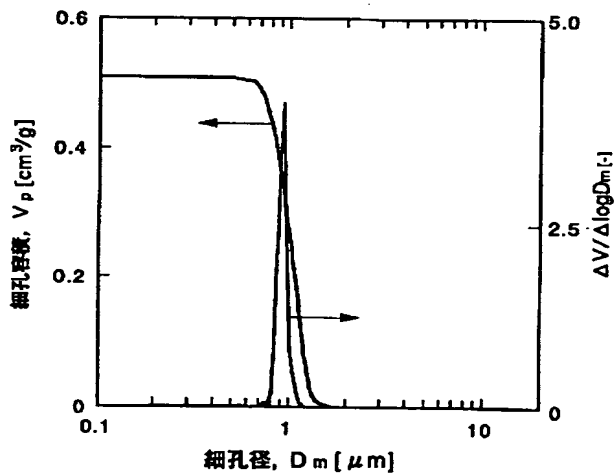
【図3】



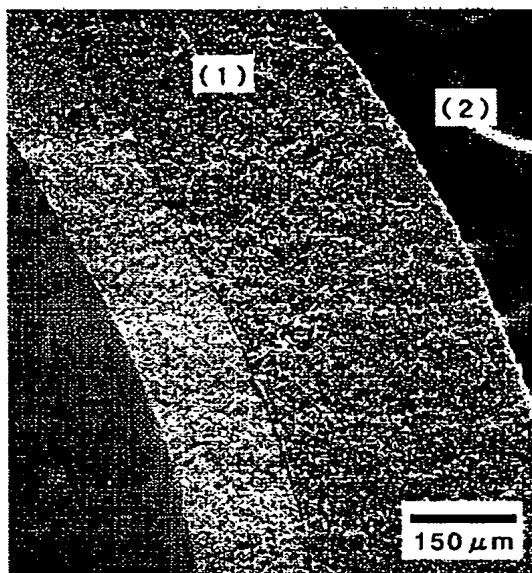
【図5】



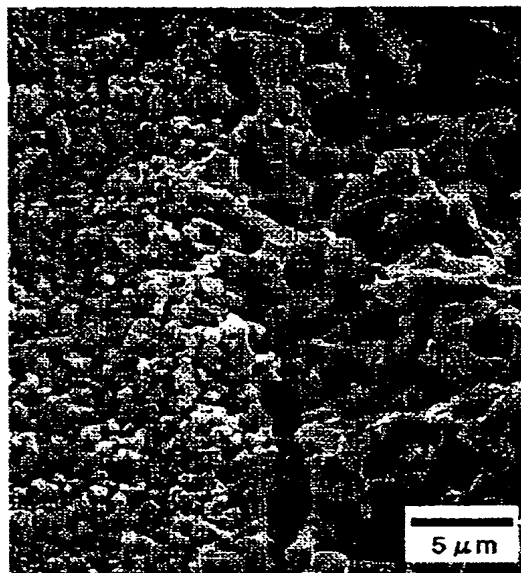
【図4】



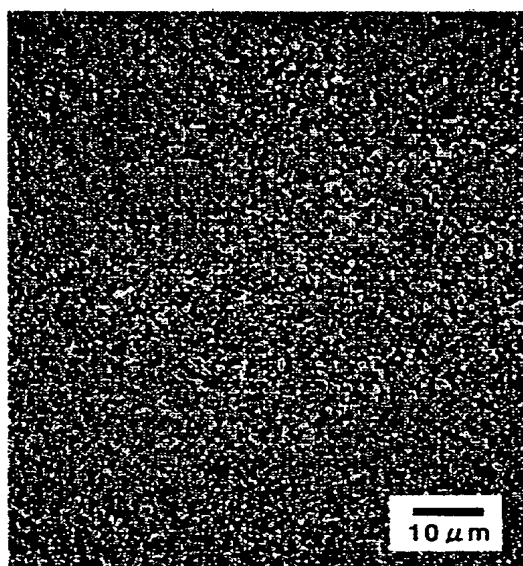
【図 2】



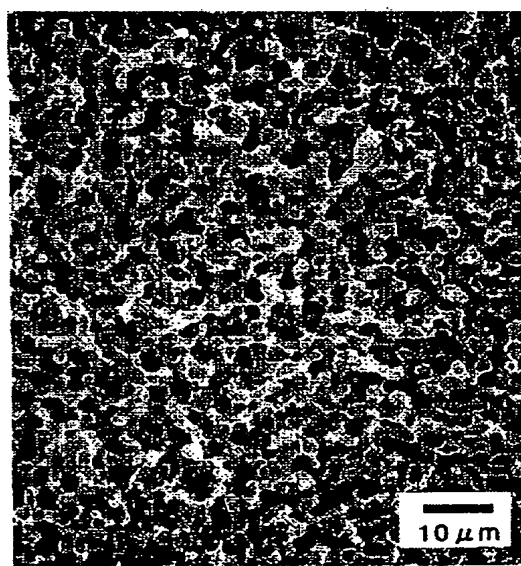
膜断面の全体図



2層境界の詳細図



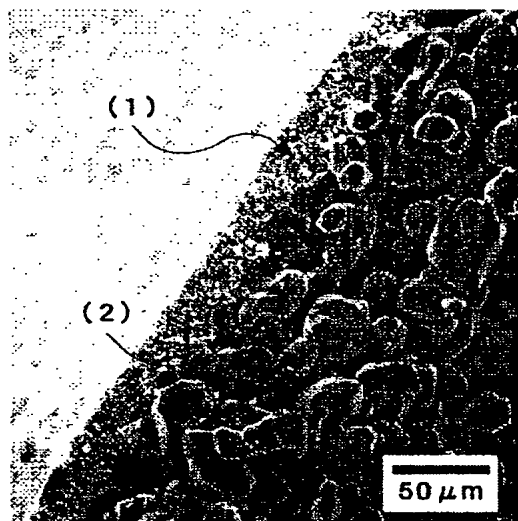
スキン層の表面



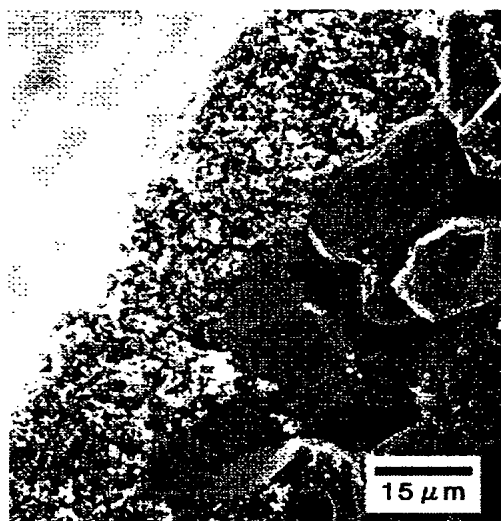
支持層の表面



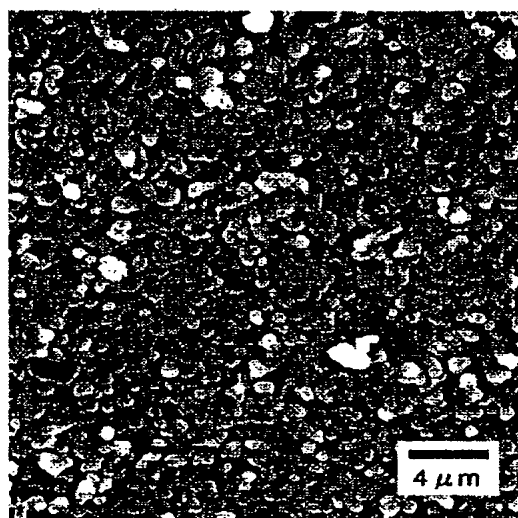
【図6】



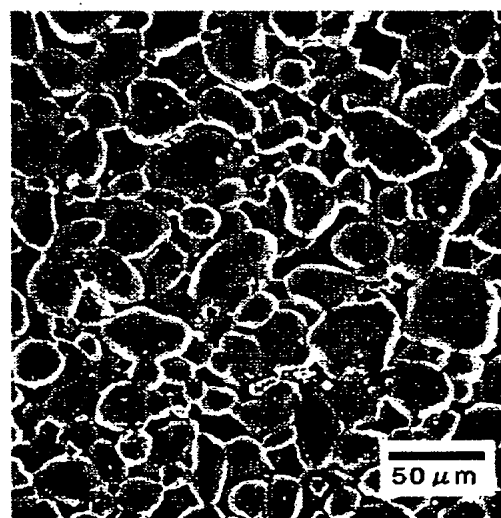
スキン層側の膜断面



2層境界の詳細図

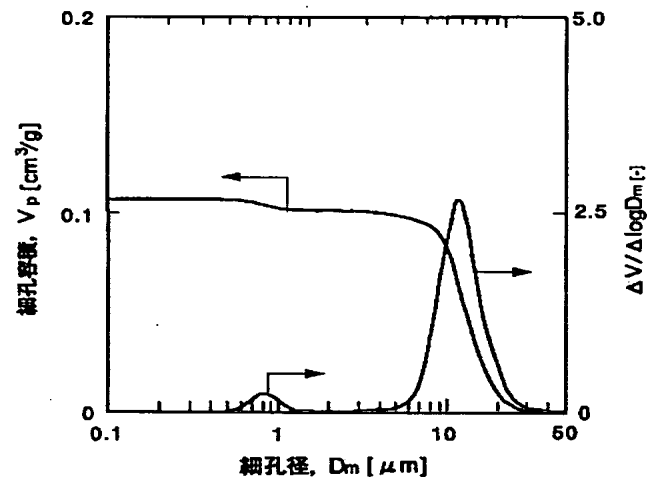


スキン層の表面



支持層の表面

【図 7】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D006 GA06 GA07 MA03 MA07 MA09  
 MA22 MA25 MA31 MB02 MB20  
 MC04 MC04X NA22 NA28  
 NA62 NA63 NA64 PA01 PA02  
 PB21 PC11 PC12 PC41  
 4G059 AA16 AB05 AC30 BB04 BB12  
 4G062 AA01 AA12 BB01 BB03 DA05  
 DA06 DB03 DB04 DC04 DD01  
 DE01 DF01 EA01 EB03 EC01  
 ED01 EE03 EE04 EF01 EG01  
 FA01 FB01 FC03 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01  
 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05  
 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15  
 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05  
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05  
 KK07 KK10 MM01 NN40